

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076348 A1

- (51) 国際特許分類: C02F 1/74,
B01J 35/10, 23/42, C02F 1/44
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02824
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 11 日 (11.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-65566 2002 年 3 月 11 日 (11.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP];
〒541-0043 大阪府 大阪市中央区 高麗橋4丁目1番1号
Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 高明
(HASHIMOTO, Takaaki) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫
県 姫路市網干区 浜田931-11 Hyogo (JP). 宮崎 邦
- 典 (MIYAZAKI, Kuninori) [JP/JP]; 〒671-1242 兵庫
県 姫路市網干区 浜田931-11 Hyogo (JP). 三宅 純一
(MIYAKE, Junichi) [JP/JP]; 〒673-0023 兵庫県 明石
市 西新町3-2-1-502 Hyogo (JP). 石井 徹 (ISHII, Tohru)
[JP/JP]; 〒671-1524 兵庫県 揖保郡 太子町東保83-1
Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外 (KOTANI, Etsuji et al.); 〒
530-0005 大阪府 大阪市北区 中之島2丁目2番2号 ニチ
メンビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR TREATING WASTE WATER

(54) 発明の名称: 排水の処理方法

(57) Abstract: A method for treating waste water wherein the waste water is treated in the presence of oxygen and a catalyst at 100°C or lower, characterized in that use is made of a catalyst which contains a noble metal and an activated carbon and has pores having a radius of 40 Å or more and less than 100 Å in a pore volume of 0.05 ml/g or more. The method can be used for subjecting organic or inorganic materials being present in a waste water in various concentrations to the advanced treatment by the use of a compact apparatus.

(57) 要約: 排水中に有機性、無機性の物質をその濃度にかかわらず高度に処理でき、かつ装置自体をコンパクトにできる排水の処理方法を提供する。本発明に係る方法は、酸素および触媒の存在下、100°C以下で排水を処理するものであり、当該触媒として、貴金属と活性炭とを含有し、かつ半径が40 Å以上100 Å未満の細孔の容積が0.05 ml/g以上であるものを用いることを特徴とする排水の処理方法である。

WO 03/076348 A1

明細書

排水の処理方法

技術分野

本発明は、湿式酸化による排水の処理方法に関するものであり、具体的には、排水中に含まれる有機性あるいは無機性物質の高度処理が、その濃度にかかわらず可能である上に、装置自体をコンパクトにすることができる排水の処理方法に関する。

背景技術

従来、排水を処理する方法としては、生物処理法、燃焼処理法、湿式酸化処理法などが広く用いられている。これら方法は、排水に含まれる有機性、無機性の化学物質を分解して無毒化し、環境へ与える悪影響を低減するものである。

しかし、生物処理法は、一般的に被酸化性物質の分解に長時間を要し、しかも低濃度のものしか処理できないことから排水が高濃度の場合には適切な濃度まで希釈する必要がある、その為に処理施設の設備面積が広大になるという欠点がある。これに加えて、余剰汚泥などの副産物が発生するため、その処理が問題となることが多い。

また、燃焼処理法においては、燃料として化石燃料を用いることが多いため、資源を浪費するという問題があった。

一方、液相にて排水を浄化する湿式酸化処理法は、上記のような問題がなく優れている。しかし、無触媒での湿式酸化処理においては、高温、高圧下の条件で反応させたり、反応時間を長くしたりする必要があり、そのために装置が大型化したり、運転費が高くなったりすることが多かった。

そこで、反応速度を高め且つ反応条件を緩和する手段として、固体触媒を使用する触媒湿式酸化処理法が提案されている。例えば特開昭63-158189号公報には複合触媒を使用した処理方法が記載されており、一定の成果を上げている。しかしながら、チタン等の金属酸化物に貴金属を組み合わせた従来の触媒で

は、効率的な処理を達成するための高温条件と斯かる高温下でも液相を維持するための高圧条件が必要なことが多く、装置コストなどが高くなる問題があった。また、オゾンや過酸化水素等の酸化剤との併用により常圧下での処理も可能となる場合があるが、酸化剤のコストが高くつくため好ましくない。

また、特開平 11-179378 号公報には、100℃以下の温度で実施し得る含酸素有機化合物の分解方法が開示されている。しかし、当該技術の処理対象化合物は炭素数 1 の含酸素有機化合物に限られており、工場排水等に対する実際の応用を考慮すれば、その処理性能は全く満足できるものではない。

上述した様に、排水を処理する方法としては触媒を利用する湿式酸化処理法が最も優れているが、排水濃度に拘わらず効率的な処理を実現しようとするれば、設備や処理自体等に要する費用のために高コストとならざるを得ないという問題があった。

そこで、本発明が解決すべき課題は、排水に含まれる有機性、無機性の物質をその濃度に関わらず高度に処理することができる上に、比較的低温下で処理できるので、大規模な加圧設備等の必要がなく装置自体をコンパクトにすることが可能であることから、低コストで排水を処理し得る技術を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく、触媒を使用する湿式酸化処理法につき鋭意研究を重ねた結果、特に触媒の構成等を適切に規定すれば上記課題が解決できることを見出して、本発明を完成した。

即ち、本発明に係る排水の処理方法は、酸素および触媒の存在下、100℃以下で排水を処理するものであり、当該触媒として、貴金属と活性炭とを含有し、かつ細孔を有し、当該細孔のうち半径が40 Å以上100 Å未満であるものの容積が0.05 ml/g以上であるものを用いることを特徴とする。当該処理方法は、上記構成を取ることによって、比較的低温という条件下であっても、その濃度に拘わらず排水を処理することができる。その上、従来方法では液相を保つた

めや排水中の酸素含有量を高めるために加圧する必要があったが、本発明に拠ればほぼ常圧で処理が可能であり、高圧設備等が必要なくなる。

上記触媒としては、破碎状、ハニカム状およびリング状から選択される1種または2種以上の形状を有するものを用いることが好ましい。円柱状や球状の触媒と比較して破碎状等の触媒は表面が複雑な形状を有しているため、触媒間の液ホールドアップ量が大幅に大きくなり、これが実質的に滞留時間を長くし、気-液-固相における触媒反応を効率的に行なうことができるからである。

上記処理方法においては、反応系に酸素を存在せしめるために酸素含有ガスを使用し、当該ガスと排水とを気液下向並流させることが好ましい。排水と当該ガスとの接触効率が向上し、溶存酸素量を増加させることができることから、有害物質の酸化分解反応を効率よく進行させることが可能になるからである。

上記排水としては、ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸、エタノール、酢酸、エチレングリコール、アンモニアから選択される少なくとも1種を含有するものが好適である。従来、比較的低温で且つほぼ常圧という穏和な条件でこれら化合物を含有する排水を効率よく処理できる技術はなかったことから、当該規定には、本発明と先行技術との技術的な差異を明確にするという意義がある。

また、上記処理方法の前処理として、上記排水に膜処理および／または吸着剤による吸着処理を行なうことが好ましい。これら前処理と上記処理方法を組み合わせることによって、極めて高い排水処理性能が発揮され得るからである。

本発明に係る排水の処理方法が享有する最大の特徴は、所定の触媒を用いることによって、比較的低温で、排水をその濃度に拘わらず効率的に処理できる点にある。

即ち、触媒を使用する湿式酸化処理法はこれまでも開発されていたが、処理効率を高めるには温度を上げざるを得ない一方で、液相を保持し溶存酸素量を増やすために圧力を上げる必要があったため、設備費が余分にかかり高コストであった。しかし、本発明者らは、使用する触媒の構成等に注目し、その構成等を工夫することによって処理効率を顕著に改善できることを見出し、本発明を完成し

た。

以下に、斯かる特徴を発揮する本発明の実施形態、及びその効果について説明する。

本発明は、酸素および触媒の存在下、 100°C 以下で排水を処理するものであり、当該触媒として、貴金属と活性炭とを含有し、かつ細孔を有し、当該細孔のうち半径が 40 \AA 以上 100 \AA 未満であるものの容積が 0.05 ml/g 以上であるものを用いることを特徴とする排水の処理方法である。

従来方法では、加圧しなければ反応に必要な液中の溶存酸素量が十分でないため、触媒活性が大幅に低下した。したがって、常圧反応では、液中への酸素の溶解量を増加させることが必要であった。本発明者らは、溶存酸素量を増加させる方法について鋭意検討した結果、湿潤状態で活性炭を含有する触媒を使用すると、酸素が選択的に触媒に吸着され、処理活性が大幅に向上することを見出した。従って、本発明で使用する触媒は、触媒活性を有する貴金属と共に活性炭を含有することを必須とする。

本発明において使用する触媒に含まれる「貴金属」としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウムおよび金からなる群から選択される1種または2種以上の元素を含有することが好ましい。触媒中の貴金属の含有量は、 0.01 質量%以上 5 質量%未満が好ましく、更に好ましくは 0.03 質量%以上 3 質量%未満である。 5 質量%以上より多くなる場合は、有効に利用されない貴金属が増加するだけである。貴金属が 0.01 質量%未満であると、排水の処理に対して有効に作用しない場合がある。なお、上記含有量は触媒全体に対しての含有量である。

また、本発明における触媒は、マンガン、ランタン、セリウム、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、ジルコニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有してもよい。これらの成分を含有させることで、吸着特性が変化し、処理性能が向上する場合がある。

また、本発明で使用する触媒は細孔を有し、当該細孔のうち半径が 40 \AA 以上 100 \AA 未満のものの容積は、 0.05 ml/g 以上であることを必須とする。

本発明者らが初めて見出した事実であるが、効率的な排水処理のためには触媒に存在する半径 40 \AA 以上 100 \AA 未満の細孔が非常に重要であり、この範囲にある細孔の容積が 0.05 ml/g 以上であれば、被酸化性物質と触媒上の活性点との接触時間が格段に上がり、処理性能が大幅に向上するからである。当該観点から、細孔容積が 0.1 ml/g 以上の触媒を使用することがより好ましい。

この「細孔容積」は測定方法により値が多少異なる場合があるが、本発明では窒素吸着法で測定するものとする。詳しくは、全自動ガス吸着装置（例えば、ベックマンコールター社製「オムニソープ 360CX」）を用いて窒素吸着法（ 77 K , 10^{-5} torr 以下）にて測定し、得られた吸着等温線から B J H 法を適用して算出する。

本発明で採用する触媒の形状としては、「破碎状、ハニカム状およびリング状から選択される 1 種または 2 種以上」（特に好ましくは、破碎状）が好ましい。これら形状の触媒を使用することにより、触媒層全体に気液が流通し、触媒層における液の実質的な滞留時間が長くなって処理性能が大幅に向上するからである。これは、円柱状や球状の触媒と比較すると、破碎状等の触媒は表面が複雑な形状を有しているため、触媒間の液ホールドアップ量が大幅に大きくなり、これが実質的に滞留時間を長くし、気-液-固相における触媒反応を効率的に進行させることに起因すると考えられる。尚、斯かる効果は、後述する様に、酸素含有ガスと排水とを気液下向並流させることによって相乗的に高くなる。また、「1 種または 2 種以上」とは、触媒の形状は上記形状の何れか単独であってもよいし、2 種以上の形状の混合物であってもよいという意である。

ここで「破碎状」は、触媒を微粒子に砕いた（破碎した）ものであれば特に限定されないが、上述した様な高い触媒作用を発揮せしめるためには、破碎状の触媒の粒度を $4 \sim 60 \text{ メッシュ}$ （ふるいの目の開き： $0.250 \sim 4.750 \text{ mm}$ ）のふるいを通過するものとするのが好ましく、更に好ましくは、 $4 \sim 32 \text{ メッシュ}$ （ふるいの目の開き： $0.500 \sim 4.750 \text{ mm}$ ）のふるいを通過した触媒を使用する。このような破碎状の触媒を用いることにより、液ホールドアップを大きくすることができ、円柱状あるいは球状の触媒では達成し得なかった常圧

下、低温域における排水処理が可能となる。

本発明に係る「ハニカム状」とは、本来の意である「蜂の巣状」のみならず「格子状」や「コルゲート状（蛇腹状）」であってもよく、六角形、四角形、三角形の開口形を有するものが使用される。ハニカムの相当直径は0.5 mm以上15 mm以下とし、好ましくは1 mm以上8 mm以下とする。0.5 mm未満であれば圧力損失が大きくなり、特に排水中に固形物が含有される場合には目詰まりを生じやすくなるため、長期の使用が困難になることがあるからである。また、相当直径が15 mmを超える場合には、圧力損失は小さくなり目詰まりの可能性も低くなるものの、処理性能が低くなるため好ましくない。

本発明に係る「リング状」は、筒状の構造になっているものであればよい。また、その空洞断面は特に限定されず、円だけでなく楕円や多角形、或いは複雑な形状であってもよいものとする。リングの外径は4 mm以上10 mm未満、好ましくは外径4 mm以上8 mm未満とする。外径が10 mm以上の場合、触媒と気液との接触効率が低下するため処理性能が低下するからであり、外径が4 mm未満の場合は触媒強度が低くなり、長期間の安定的な処理が困難となるからである。一方、空洞断面が円である場合のリング内径は外径の0.1倍以上0.8倍未満であり、好ましくは0.3倍以上0.7倍未満である。0.8倍以上のときは、触媒強度が低くなるため長期間安定な処理が困難である。0.1倍未満の場合は、気液と触媒との接触効率が低下するため、リング状触媒を使用する必要性がなくなる。

本発明で使用される触媒を調製する方法は、触媒の製造方法として一般的なものを採用すればよい。例えば、所望の形状や粒度を有する活性炭担体に貴金属溶液を含浸させ、乾燥した後に水素含有ガスを用いて還元焼成処理を施すことによって製造することができる。

こうして製造した触媒は、排水を通過させる適切な容器（例えば、図1中の反応塔1）に充填する。その際の充填密度は、0.15 g/cc以上0.70 g/cc未満であることが好ましく、更に好ましくは、0.2 g/cc以上0.65 g/cc未満である。0.15 g/cc未満であると触媒量が足りず触媒作用が

充分に発揮されない場合があるからであり、 0.70 g/cc 以上になると排水の透過性が低下し、処理量が減少する場合があるからである。

更に、触媒充填後、排水の処理を開始させるにあたり、予め触媒層全体を排水または水で十分に濡らしておくことが好ましい。触媒層を十分に濡らす方法も特に限定されるものではなく、上部から十分な量の排水または水を注入する方法でもよいし、下部から液を注入し触媒層全体を濡らす方法でも構わない。触媒全体を十分に濡らすことにより、排水が触媒層全体を流れやすくなり、特殊形状を有する触媒の全領域が有効に活用され、処理性能を大幅に高めることができるからである。

本発明に係る排水処理は、酸素の存在下で実施する。本発明では、排水中に含まれる物質を、主として酸化反応および／または分解反応によって処理するからである。

ここで、排水処理中に存在せしめる「酸素」は、排水中に存在する酸素イオンであってもよく、また酸素分子を含有するガスを用いてもよい。酸素分子を含有するガスについては特に限定されるものではなく、純酸素ガス、酸素富化ガス、空気等でよいが、安価な空気を使用することが好ましい。また、場合によっては、これらを不活性ガスで希釈して用いることもできる。これらのガス以外にも他のプラント等から生じる酸素を含有する排ガスも適宜用いることが可能である。更に、酸素含有ガスに代えて、過酸化水素なども酸素源として使用することが可能である。

酸素の供給量は特に限定されず、排水中の有害物質を処理するのに必要な量を供給すればよい。本発明においては、排水の理論酸素量の $0.2 \sim 1.5$ 倍に相当する酸素含有ガスを供給することが推奨され、更に好ましくは $0.5 \sim 5$ 倍の酸素含有ガスを供給する。 0.2 倍未満の場合は、排水中の処理対象物質が十分に分解されない場合が多く、 1.5 倍を超える酸素含有ガスを供給しても、それに見合うだけの処理性能の向上は認められない場合が多いからである。

尚、理論酸素量の 1 倍未満の酸素含有ガスを供給するのみでは、理論的には排水を完全に処理することができない。しかし実際の操業においては、含有化合物

の種類等によっては完全に処理しなくてもよい場合があり（例えば、目標処理値：80%程度）、この場合の酸素含有ガス供給量は、理論酸素量の1倍未満でもよい。また、酸素含有ガス供給量の決定は、処理済排水に酸素が残留していることを目安に決定してもよい。

ここで「理論酸素量」とは、排水中の被酸化性物質を、酸化・分解処理によって水、炭酸ガス、窒素ガスやその他無機塩の様な灰分などにまで酸化・分解処理するのに必要な酸素量のことである。この「理論酸素量」は、多くの場合、化学的酸素要求量（COD(Cr)）によっても求めることができる。

本発明における処理温度は100℃以下であればよく、特に限定されるものではないが、好ましくは20℃～100℃であり、更に好ましくは、30℃～97℃である。100℃を超える場合は、常圧で液相を保持することができなくなるため好ましくない。また、20℃未満の場合は、十分に処理が進まない場合が多い。

また、処理中排水の溶存酸素量を増加させるために、気液（酸素含有ガスと排水）を触媒層に対して下向並流で通過させることが好ましい。一般に、気液を下向並流で通過させると、液とガスとの接触効率が向上し、溶存酸素量が増加すると考えられる。しかしながら、気液を下向並流で流す場合には偏流が生じやすいため、触媒全体を有効に活用できていない場合が多く、処理が十分に進まない場合があった。しかし、上記で説明した本発明に係る触媒であれば、溶存酸素量を増加させるために、下向並流を採用しても触媒活性を十分に発揮でき、効率的に排水を処理することが可能になる。

尚、酸素含有ガスを排水と共に気液下向並流させるためには、触媒層へ供給する前の酸素含有ガスと排水を、少なくとも触媒層の圧損以上に加圧する必要がある。但し、従来技術の様に、100℃超でも液相を保つためや排水中の酸素含有量を高めるために、被処理排水全体（排水の処理が進行する反応場全体）を高度に加圧する必要はない。

即ち、従来の排水処理技術では、反応場の出口に圧力制御弁等を設けて反応場全体を加圧していた。これに対し、本発明方法では高度な加圧装置は必要でなく、反応場（図の例でいえば「反応塔」）の出口を開放系で排水処理することができ

る。つまり、本発明に係る排水の処理方法は、ほぼ常圧で実施することができるが、この「ほぼ常圧」は反応場から排出される排水とガスの圧力であり、気液を下向並流させるため反応場へ導入される前かけられた圧力の影響による当該圧力の僅かな上昇も、「ほぼ常圧」に含まれるものとする。当該圧力の実際値は、常圧（大気圧）～1 MPa の範囲に収まることが想定され、好適な上限は、0.8 MPa, 0.5 MPa, 0.3 MPa, 0.2 MPa である。加圧設備の問題のみならず、必要以上に圧力をかければ排水と触媒との接触時間が短縮されるからである。

本発明における排水の流入速度は、触媒に対して空間速度（LHSV）で0.1～10/h r の範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.3～7/h r とする。LHSVが0.1/h r 未満では触媒量に応じた処理効率が得られ難くなり、触媒コストが高くなり好ましくない。また、LHSVが10/h r を越える場合は、処理性能が十分でない場合が多く好ましくない。

本発明における湿式酸化による処理は、例えばエタノールを酢酸にする酸化処理、酢酸を二酸化炭素と水にする酸化分解処理、酢酸を二酸化炭素とメタンにする脱炭酸分解処理、各種有機物を低分子量化する分解処理、尿素をアンモニアと二酸化炭素にする加水分解処理、アンモニアやヒドラジンを窒素ガスと水にする酸化分解処理、有機ハロゲン化合物の脱塩素処理などを包含し、排水中の有害物質を実質的に無害なものに変換することを意味する。

本発明における排水中の処理対象物質は、本発明の処理方法により酸化および/または分解処理できる有機および/または無機の化合物であり、有機化合物、窒素化合物、硫黄化合物、さらには有機ハロゲン化合物や有機燐化合物などであってもよい。具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコール、THF、フェノールなどの有機化合物；アンモニア、ヒドラジン、亜硝酸イオン、DMF、ピリジンなどの窒素化合物；チオ硫酸イオン、硫化ナトリウム、ジメチルスルホキシド、アルキルベンゼンスルホン酸塩などの硫黄化合物；

過酸化水素などを挙げることができるが、その中でも特に本発明が有効に作用する物質は、ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸、エタノール、酢酸、エチレングリコール、アンモニアである。

本発明における排水中の処理対象物質の排水中での濃度は、これらの合計で10mg／リットル以上120g／リットル未満、好ましくは100mg／リットル以上80g／リットル未満である。即ち、本発明に係る排水の処理方法によれば、低濃度排水から高濃度排水まで、その濃度に拘わらず排水を処理することができる。しかし、10mg／リットル未満である場合は、特に本発明に係る処理方法を用いなくとも十分処理できるものであり、120g／リットルを超える場合は、濃度が濃すぎるために、湿式酸化処理のための処理温度、供給酸素含有ガス量などの各種制御が困難になる。

これらの処理対象物質は、水中に溶解していても懸濁物質として存在していてもよい。また、塩の形で存在していても構わない。本発明で処理される排水の種類は特に限定されず、例えば、化学プラント、半導体製造工場、食品加工設備、金属加工設備、金属メッキ設備、印刷工場、医療機関からの排水、火力発電所や原子力発電所などの発電設備からの排水、廃棄物焼却炉排水、埋立地浸出水などのダイオキシン類含有排水などでもよいが、好ましくは、ホルムアルデヒドの製造工場などの化学プラントや医療機関等から排出されるホルムアルデヒド含有排水などに用いられる。

上記処理方法を実施する前の排水に対し、前処理として膜処理および／または吸着剤による吸着処理を行なうこともでき、これら前処理と本発明の処理方法との組合わせにより、処理効率を一段と高めることができる。

ここで「膜処理」とは、MF膜（精密濾過膜）、UF膜（限外濾過膜）、ルーズRO膜（低圧逆浸透膜）、RO膜（逆浸透膜）などを用い、これに排水を通すことによって透過液と濃縮液に分離する処理工程をいう。得られた濃縮液にはポリマー等の有機化合物が濃縮されて含まれているため、その処理や廃棄は容易である。一方、透過液には処理が比較的困難であるホルムアルデヒド等の低分子化合物が含まれているが、これらは上記本発明方法によって高度処理が可能である。

当該膜処理で使用される「MF膜」の膜素材としては無機系、有機高分子系など種々のものがあり、形態としては平膜タイプ、ブリーツタイプ、スパイラルタイプ、チューブタイプなど種々のタイプがあるが、これらについては特に限定されるものではない。

「UF膜」については、膜素材として酢酸セルロース系、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、高分子電解質錯合体、芳香族ポリアミド、ポリビニルアルコール、キトサン、アセチルカードランなど種々のものがあり、形態としては平膜タイプ、ブリーツタイプ、スパイラルタイプ、チューブタイプなど種々のタイプがあるが、本発明で用いるUF膜においてこれらは特に限定されるものではない。

「ルーズRO膜」については、膜素材として酢酸セルロース系、芳香族ポリアミド系、複素環ポリマー系、水溶性ポリマー架橋系、重合性モノマー架橋系など種々のものがあり、形態としては平膜タイプ、ブリーツタイプ、スパイラルタイプ、チューブタイプなど種々のタイプがあるが、本発明で用いるルーズRO膜においてこれらは特に限定されるものではない。

「RO膜」については、膜素材として酢酸セルロース系、芳香族ポリアミド系、複素環ポリマー系、水溶性ポリマー架橋系、重合性モノマー架橋系など種々のものがあり、形態としては平膜タイプ、ブリーツタイプ、スパイラルタイプ、チューブタイプなど種々のタイプがあるが、本発明で用いるRO膜においてこれらは特に限定されるものではない。膜処理における処理圧力も特に限定されず、処理に応じた圧力で適宜実施することができる。

本発明においては、排水に含まれる処理対象物質に応じて、適宜、膜の種類、膜の組み合わせ等を変化させてやればよく、例えば、排水中に懸濁物が存在する場合にはMF膜やUF膜を用いるのが効果的であり、触媒の被毒成分となり得る分子量の高い成分が含まれる場合はUF膜やルーズRO膜を用いる。

「吸着剤による吸着処理」は、主として、吸着剤により本発明に係る触媒湿式酸化処理で触媒の被毒成分となる物質を除去する役割を担う。当該処理で 사용되는「吸着剤」としては、例えば活性炭、シリカゲル、アルミナゲル、合成ゼオ

ライト、イオン交換樹脂などを一般に使用できるが、この中でも活性炭が好ましい。活性炭の種類は特に限定されるものではなく、市販されている活性炭から適宜使用すればよい。活性炭の形状についても特に限定されるものではないが、一般的なペレット、破碎状、粉末状、リング状のものを適宜使用することができる。

本発明に係る排水処理後においては、触媒湿式酸化処理後の処理水に含まれる有機酸（酢酸等）やアンモニア等の被酸化性物質を、ポリアミド系複合膜などの高脱塩率を有する逆浸透膜を用いて処理してもよい。このとき、逆浸透膜を透過した液は被酸化性物質をほとんど含まない排水であり、高度処理が達成されることになる。一方、逆浸透膜の非透過液は、有機酸やアンモニア等の被酸化性物質を濃縮して含有するため、再度湿式酸化処理等の排水を実施することで排水の高度処理が可能となるものである。

また、触媒湿式酸化処理後の処理水を生物処理により処理してもよい。本発明の実施後においては、排水中の有害物質の多くは分解され、COD成分等もかなり低減されている。しかも、本発明に係る処理後の処理液中のCOD成分および窒素化合物等は、生物処理において非常に分解処理され易い物質である。このため、生物処理の負担が非常に小さくなっている。

更に、本発明に係る触媒湿式酸化処理を実施した処理液、または触媒湿式酸化処理後に膜処理や生物処理等を行った後の処理水を、処理前の排水に混合し、希釈水として利用することができる。具体的には、処理水を循環し、処理前の排水の希釈水として用いる排水の処理方法は、本発明における好ましい実施形態の一つである。これにより、従来希釈に必要であった水を大幅に低減させることができ、排水処理を低コストで行なうことが可能になる。

図面の簡単な説明

図1 本発明を実施するための処理装置の一構成例を示す概略説明図である。

図2 本発明を実施するための処理装置の一構成例を示す概略説明図である。

また、図1、2中の記号の意は、以下の通りである。

- 1 反応塔
- 2 電気ヒーター

- 3 排水供給ポンプ
- 4 酸素含有ガス流量計
- 5 加熱器
- 6 冷却器
- 7 排水ライン
- 8 前処理装置（膜処理装置，活性炭吸着装置）
- 9 透過液ライン

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を実施例にしたがって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、下記の通り触媒を調製した。

（本発明の触媒A）

8～32メッシュの破碎状の活性炭担体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させた。次に、窒素雰囲気下90℃で乾燥後、水素含有ガスを用いて3時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒Aの白金含有量は、0.3質量％であった。次に、得られた触媒の細孔分布を窒素吸着法で測定したところ、細孔半径40Å以上100Å未満の細孔を0.27ml/gの細孔容積で有するものであった。

（本発明の触媒B）

32～60メッシュの破碎状の活性炭担体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させた。次に、窒素雰囲気下90℃で乾燥後、水素含有ガスを用いて3時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒Bの白金含有量は、0.3質量％であった。次に、得られた触媒の細孔分布を窒素吸着法で測定したところ、細孔半径40Å以上100Å未満の細孔を0.12ml/gの細孔容積で有するものであった。

(従来 of 触媒 C)

平均直径 4 mm ϕ , 平均長さ 6 mm L のペレット状活性炭に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させた。次に、窒素雰囲気下 90 $^{\circ}$ C で乾燥後、水素含有ガスを用いて 3 時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒 C の白金含有量は、0.3 質量% であった。次に、得られた触媒の細孔分布を窒素吸着法で測定したところ、細孔半径 40 \AA 以上 100 \AA 未満の細孔を 0.03 ml / g の細孔容積で有するものであった。

(本発明 of 触媒 D)

触媒 A で使用したものと同一の担体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液とジルコニアゾルを含浸させた。次に、窒素雰囲気下 90 $^{\circ}$ C で乾燥後、窒素雰囲気 200 $^{\circ}$ C で 3 時間焼成し、水素含有ガスを用いて 3 時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒の白金含有量は 0.3 質量%、ZrO₂ の含有量は 3 質量% であった。次に、得られた触媒の細孔分布を窒素吸着法で測定したところ、細孔半径 40 \AA 以上 100 \AA 未満の細孔を 0.20 ml / g の細孔容積で有するものであった。

(従来 of 触媒 E)

8 ~ 32 メッシュの破碎状の活性炭担体に、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を含浸させた。次に、窒素雰囲気下 90 $^{\circ}$ C で乾燥後、水素含有ガスを用いて 3 時間還元焼成処理を行った。こうして得られた触媒の白金含有量は、0.3 質量% であった。次に、得られた触媒の細孔分布を窒素吸着法で測定したところ、細孔半径 40 \AA 以上 100 \AA 未満の細孔を 0.03 ml / g の細孔容積で有するものであった。

(実施例 1, 2, 比較例 1, 2)

図 1 に示した装置を使用し、下記の条件で 100 時間処理を行った。反応塔 1 は、直径 26 mm ϕ , 長さ 3,000 mm の円筒状であり、その内部に触媒 A を 1

リットル充填した。処理に供した排水は、ホルムアルデヒド 30 g／リットル、メタノール 5 g／リットルを含有する排水であった。そして、排水の供給量を 1.0 リットル／h、処理温度を 60℃、空気の供給量は理論酸素量の 2 倍量とし、排水と空気とを下向並流させることによって処理を行なった。この際、気液下向並流させるために反応塔上部で必要とした加圧分は僅か 20 kPaG (0.02 MPaG) であり、反応塔下部は開放系としたため、反応塔下部における処理済排水とガスの圧力はほぼ常圧であった。

また、同様の条件で、触媒 B、触媒 C および触媒 E についても、処理テストを実施した。そのときの排水の COD (Cr) 処理効率を表 1 に示す。

尚、各処理テストにおいては、反応に先立ち純水のみを反応管上部より供給し、反応管内を満液とすることにより触媒全体を湿潤させた。

表 1

	触媒	COD (Cr) 処理効率 (%)
実施例 1	触媒 A	98
実施例 2	触媒 B	83
比較例 1	触媒 C	55
比較例 2	触媒 E	61

上記結果によれば、ペレット状で且つ半径 40 Å 以上 100 Å 未満の細孔の容積が 0.03 ml／g である従来の触媒を使用した場合 (比較例 1, 触媒 C) では、60℃ でほぼ常圧という穏和な条件では十分に排水を処理しきれない。斯かる状況は、形状は破碎状でありながらも触媒 C と同様の細孔容積である触媒 E を用いた場合 (比較例 2) でも同様であった。

しかし、貴金属 (白金) と活性炭を含有し且つ破碎状である本発明に係る触媒を使用すれば、穏和な処理条件であっても、80% 以上という高い処理効率で排水を処理できることが明らかにされた。また、触媒の活性炭担体として 32 メッシュ以下のものを用いれば、98% という極めて高い処理効率を達成できることも分かった。

(実施例 3～6)

図 1 に示した装置に触媒 A を 1.0 リットル充填したものを使用して、下表 2 に示す排水を処理した。排水の供給量は 1.0 リットル/h、空気は理論酸素量の 3 倍量を供給し、表 2 に示す各反応温度でそれぞれ処理した。また、被処理排水と空気を下向並流させるため、上記実施例 1, 2 と同様に、反応塔上部で 20 kPaG (0.02 MPaG) 加圧し反応塔下部は開放系として、ほぼ常圧で処理を行なった。そのときの排水の COD (Cr) 処理効率を表 2 に示す。尚、反応に先立ち排水のみを反応管上部より供給し、反応管内を満液とすることにより触媒全体を湿潤させた。

表 2

	排水	反応温度(℃)	COD (Cr) 処理効率(%)
実施例 3	ギ酸 20 g/L	60	98
実施例 4	エタノール 10 g/L	93	80
実施例 5	酢酸 10 g/L	95	78
実施例 6	エチレングリコール 10 g/L	95	84

上記結果より、本発明に係る排水の処理方法に拠れば、ホルムアルデヒドやメタノールのみならず、ギ酸、エタノール、酢酸およびエチレングリコールをも効率的に処理できることが明確になった。

(実施例 7)

図 1 に示した装置に、触媒 D を 1.0 リットル充填した。処理に供した排水はメタノール 20 g/リットルを含有する排水であり、排水の供給量は 1.0 リットル/h、空気の供給量は理論酸素量の 2.5 倍量、反応温度は 60℃で処理を行った。また、被処理排水と空気を下向並流させるため、上記実施例 1, 2 と同様に、反応塔上部で 20 kPaG (0.02 MPaG) 加圧し反応塔下部は開放系として、ほぼ常圧で処理を行なった。尚、反応に先立ち排水のみを反応管上部

より供給し、反応管内を満液とすることにより触媒全体を湿潤させた。

その結果、排水のCOD (Cr) 処理効率は、97%であった。

当該結果より、本発明に係る排水処理方法に拠れば、メタノール5g/リットルの排水処理（実施例1，2）と同様に、メタノール20g/リットルという高濃度排水も処理できることが明らかにされた。つまり、本発明方法によれば、排水の濃度にかかわらず排水を処理することができることが明らかにされた。

（実施例8）

図2に示した装置を使用し、下記の条件で2,000時間に及ぶ排水処理を行った。

処理に供した排水は、主成分としてホルムアルデヒド3,000mg/リットル，メタノール200mg/リットル，ギ酸1,000mg/リットルを含有する他にポリマー等の有機化合物を含む化学工場からの排水であり、COD (Cr) は4,000mg/リットルのものであった。原水タンクからの排水に含まれる大半の有機物は、ホルムアルデヒド，メタノールとギ酸を除き、ポリアクリロニトリル系のUF膜を設置した膜処理装置14によって、約3倍に濃縮され濃縮液として排出された。一方、原排水中のホルムアルデヒド，メタノール，ギ酸は透過液に殆どそのまま含まれており、この透過液に対して触媒湿式酸化処理を行なった。

反応塔7は直径40mmφ，長さ2,000mmの円筒状であり、その内部に触媒Aを2リットル充填した。そして、処理温度を60℃，処理圧力は実施例1，2と同様にほぼ常圧で処理を行なった。また、排水の供給量は3リットル/hr，空気の供給量は理論酸素量の1.3倍量とした。

上記排水処理の結果は、2,000時間経過後の排水COD (Cr) 処理効率が96%と極めて高いものであった。

（実施例9）

図2に示した装置を使用し、下記の条件で1,000時間に及ぶ排水処理を行

なった。

活性炭吸着装置 14 には平均直径 4 mm ϕ 、平均長さ 5 mm L の市販の活性炭を充填した。処理に供した排水は、実施例 8 に示したものと同一ものを使用した。活性炭吸着装置では、 $LV0.5/h r$ の割合になる様に排水を通過させ、ポリマー等の排水中有機物を吸着処理した。一方、ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸等を主成分とする透過液については、実施例 8 と同様の方法で触媒 A を用いて触媒湿式酸化処理を行なった。

上記排水処理の結果は、1,000 時間経過後の排水 COD (Cr) 処理効率が 95% と極めて高いものであった。

産業上の利用可能性

本発明は以上の様に構成されており、本発明に係る排水の処理方法は、触媒湿式酸化処理に関するものでありながら、従来方法では不可能であった比較的低温で且つほぼ常圧下での処理が可能であるため、必要設備自体をコンパクトにすることができ、低コストでの処理が可能になる。また、本発明方法に拠れば、処理対象となる排水の濃度に拘わらず処理することができる。

従って、本発明に係る排水の処理方法は、低コストで排水を処理できる方法として、工場内の排水処理システム等に応用できるものとして、産業上非常に有用である。

請求の範囲

1. 排水を処理する方法であって、酸素および触媒の存在下、 100°C 以下で排水を処理するものであり、当該触媒として、貴金属と活性炭とを含有し、かつ半径が 40 \AA 以上 100 \AA 未満の細孔の容積が 0.05 ml/g 以上であるものを用いることを特徴とする排水の処理方法。
2. 請求項1に記載の処理方法において、上記触媒として、破碎状、ハニカム状およびリング状から選択される1種または2種以上の形状を有するものを用いることを特徴とする排水の処理方法。
3. 請求項1または2に記載の処理方法において、酸素含有ガスを用いることを特徴とする排水の処理方法。
4. 請求項3に記載の処理方法において、上記酸素含有ガスと排水とを気液下向並流させることを特徴とする排水の処理方法。
5. 請求項3または4に記載の処理方法において、上記酸素含有ガスとして空気を用いることを特徴とする排水の処理方法。
6. 請求項1～5のいずれかに記載の処理方法において、上記細孔容積が 0.1 ml/g 以上であることを特徴とする排水の処理方法。
7. 請求項2～6のいずれかに記載の処理方法において、上記触媒の形状が破碎状であることを特徴とする排水の処理方法。
8. 請求項1～7のいずれかに記載の処理方法において、上記排水が、ホルムアルデヒド、メタノール、ギ酸、エタノール、酢酸、エチレングリコール、アンモニアから選択される少なくとも1種を含有するものであることを特徴とする排水の処理方法。

9. 請求項 8 に記載の処理方法において、上記排水がホルムアルデヒドを含有するものであることを特徴とする排水の処理方法。

10. 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の処理方法において、前処理として、上記排水に膜処理および／または吸着剤による吸着処理を行なうことを特徴とする排水の処理方法。

図 1

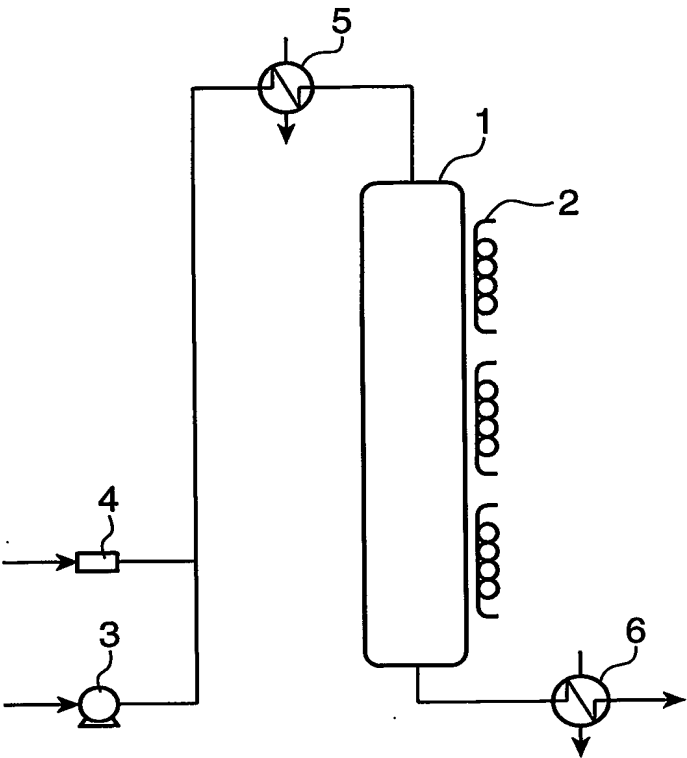
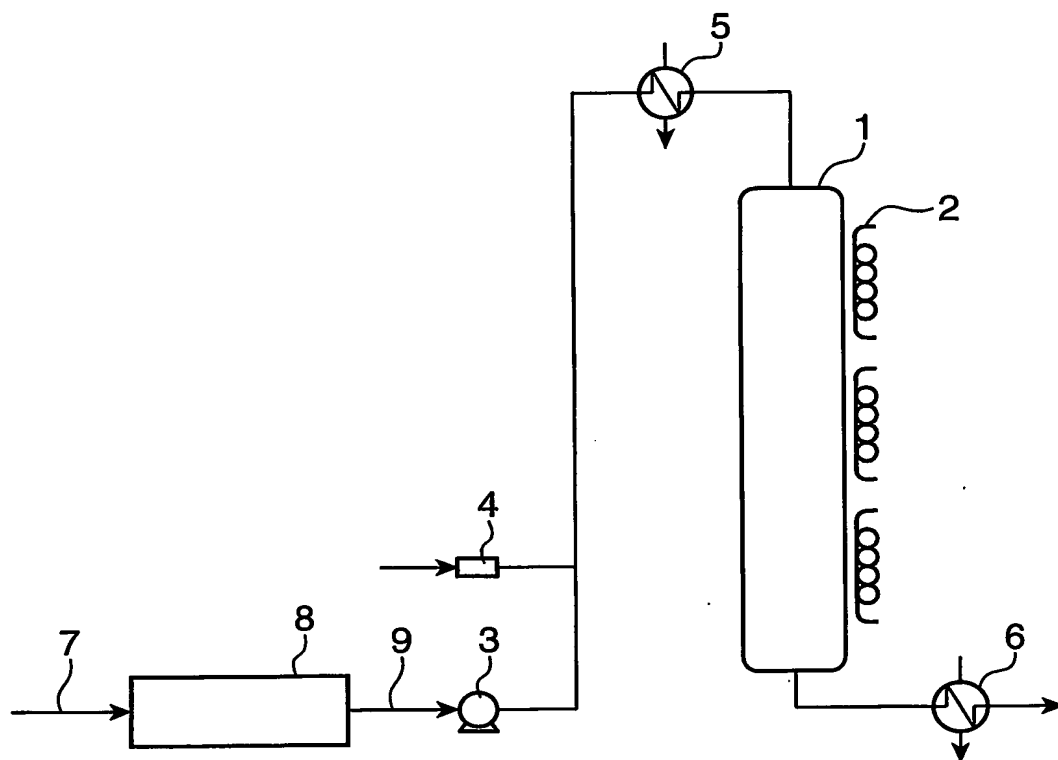


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C02F1/74, B01J35/10, B01J23/42, C02F1/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C02F1/74, B01J35/10, B01J23/42, C02F1/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-179378 A (Chiyoda Corp.), 06 July, 1999 (06.07.99), Column 1, lines 1 to 22; column 2, lines 13 to 22; column 3, lines 9 to 15, 28 to 32; column 4, lines 1 to 10 (Family: none)	1-10
A	JP 2001-157841 A (Asahi Kasei Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Column 1, lines 1 to 12; column 5, lines 4 to 44 (Family: none)	1-10
E,A	JP 2003-80275 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 March, 2003 (18.03.03), Column 1, lines 1 to 40; column 6, line 50 to column 8, line 17 (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2003 (03.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C02F1/74, B01J35/10, B01J23/42, C02F1/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C02F1/74, B01J35/10, B01J23/42, C02F1/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-179378 A (千代田化工建設株式会社) 1999. 07. 06 1欄1-22行, 2欄13-22行, 3欄9-15行, 3欄28-32行, 4欄1-10行 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-157841 A (旭化成株式会社) 2001. 06. 12 1欄1-12行, 5欄4-44行 (ファミリーなし)	1-10
EA	JP 2003-80275 A (株式会社日本触媒) 2003. 03. 18 1欄1-40行, 6欄50行-8欄17行 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 03

国際調査報告の発送日 17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 幹

4D

2928

電話番号 03-3581-1101 内線 3420